

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Tatsuro NAGAHARA et al.

Docket No.

2002JP307

Serial No.  
10/524,527Filing Date  
February 10, 2005Examiner  
To Be AssignedGroup Art Unit  
To Be Assigned**Invention: PHOTORESISTIVE COMPOSITION FOR INTERLAYER DIELECTRIC AND  
METHOD OF FORMING PATTERNED INTERLAYER DIELECTRIC**I hereby certify that this JP 2002-107937 - 13 Pages*(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The  
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on August 2, 2005  
*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*  
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-107937

(P2002-107937A)

(43)公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>8</sup> (参考)
G 03 F 7/039	6 0 1	G 03 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 08 G 77/62		C 08 G 77/62	2 H 0 9 6
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	4 J 0 0 2
C 08 L 83/16		C 08 L 83/16	4 J 0 3 5
G 03 F 7/004	5 0 1	G 03 F 7/004	5 0 1 5 F 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-297107(P2000-297107)

(71)出願人 397040605

クラリアント ジャパン 株式会社  
東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京  
グリーンコート センターオフィス9階

(22)出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(72)発明者 長原 達郎  
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1  
号 クラリアント ジャパン株式会社川越  
ラボ内

(74)代理人 100077517  
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

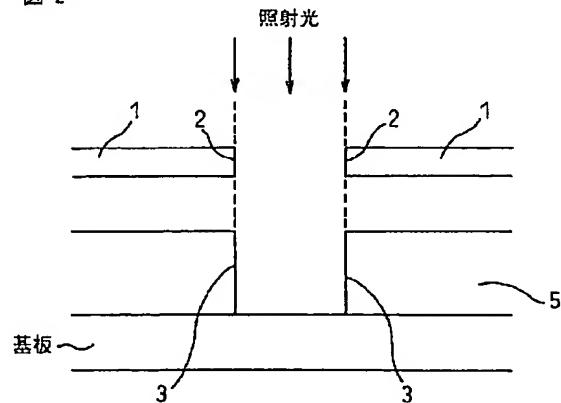
(54)【発明の名称】層間絶縁膜用感光性組成物及びパターン化層間絶縁膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】層間絶縁膜用感光性組成物の露光パターンの解像度を高めること。

【解決手段】本発明による感光性組成物は、一般式:  
- [SiR<sup>1</sup>(NR<sup>2</sup>)<sub>1.5</sub>] - を基本構成単位とし、  
さらに一般式: - [SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>NR<sup>2</sup>] - 及び/又は  
[SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>(NR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub>] - で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%~100モル%含有する数平均分子量100~100,000の変性ポリシリセスキアザン(前記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の定義は明細書に記載)と、光酸発生剤と、形状安定化剤として水溶性化合物とを含んで成る。特に好適な水溶性化合物は、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノトルエン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び水溶性アクリルポリマーである。

図 2



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式:  $-[\text{SiR}^1(\text{NR}^2)_{1.5}]$  -を基本構成単位とし、さらに一般式:  $-[\text{SiR}^1_2\text{NR}^2]$  -及び/又は  $[\text{SiR}^1_3(\text{NR}^2)_{0.5}]$  -で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%~100モル%含有する数平均分子量100~100,000の変性ポリシリセスキアザン(前記式中、R<sup>1</sup>は、各々独立に、炭素数1~3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、各々独立に、水素、炭素数1~3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す)と、光酸発生剤と、形状安定化剤として水溶性化合物とを含んで成る層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項2】 前記光酸発生剤がスルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれたものである、請求項1に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項3】 さらに溶解防止剤を含む、請求項1又は2に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項4】 前記溶解防止剤が、t-ブロトキシカルボニル化カテコール、t-ブロトキシカルボニル化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸t-ブチルエステル及び4,4'-オキシジ安息香酸t-ブチルエステルからなる群より選ばれ、且つ前記感光性組成物に対して0.1~40質量%含まれる、請求項3に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項5】 前記水溶性化合物がニトロ基を含有する化合物である、請求項1~4のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項6】 前記水溶性化合物が炭酸エステルを含有する化合物である、請求項1~4のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項7】 さらに増感色素を含む、請求項1~6のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項8】 さらに発泡剤を含む、請求項1~7のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項9】 一般式:  $-[\text{SiR}^1(\text{NR}^2)_{1.5}]$  -を基本構成単位とし、さらに一般式:  $-[\text{SiR}^1_2\text{NR}^2]$  -及び/又は  $[\text{SiR}^1_3(\text{NR}^2)_{0.5}]$  -で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%~100モル%含有する数平均分子量100~100,000の変性ポリシリセスキアザン(前記式中、R<sup>1</sup>は、各々独立に、炭素数1~3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、各々独立に、水素、炭素数1~3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す)と、光酸発生剤と、形状安定化剤として水溶性化合物とを含む層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、前記塗膜に光をパターン状に照射し、前記塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の

## 形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性組成物、特に光による高解像度微細パターニング加工が可能な膜を形成しうる光分解性ポリシリセスキアザン組成物、並びにこのような組成物を用いてパターン化層間絶縁膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜が用いられている。一般に層間絶縁膜は、塗布もしくは気相から堆積されたのちフォトレジストを介してエッチングされることによりパターン形成がなされる。しかしながら、微細なパターンの場合、エッチングには気相エッチングが用いられるが、装置コストが高く、処理速度が遅いという問題があった。一方、層間絶縁膜にはデバイス製作工程中に400°Cを超えるような高温に晒されるため、一般的なレジストに用いられるような有機樹脂ではその用に耐えない。かかる材料としては、パターン化されたシリカ系セラミックス膜が、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板、等において有用であることが知られている。

【0003】特に、パターン化された被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、低誘電性に優れた被膜であることが望まれる。かかる要請に応えるべく、特願平11-283106号明細書において、ポリシリラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシリラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシリラザン膜の形成方法及び当該パターン化されたポリシリラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっている。一方、微細化したパターンの形成には、前述したようにフォトレジストによる気相エッチングが用いられるが、コスト等に問題がある。そこで、気相エッチングを用いて微細化された層間絶縁膜を形成する方法が望まれている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定の変性ポリシリセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物に形状安定化剤として水溶性化合物を添加することにより解像度を高めることができ、しかも誘電率、機械的特性に優れた特性を有する層

間絶縁膜の微細化したパターンの形成を可能とすることを見い出し、本発明に到達した。すなわち、本発明によると、

〔1〕一般式：—[SiR<sup>1</sup>(NR<sup>2</sup>)<sub>1.5</sub>]<sup>—</sup>を基本構成単位とし、さらに一般式：—[SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>NR<sup>2</sup>]<sup>—</sup>及び／又は[SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>(NR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub>]<sup>—</sup>で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%含有する数平均分子量100～100,000の変性ポリシルセスキアザン（前記式中、R<sup>1</sup>は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）と、光酸発生剤と、形状安定化剤として水溶性化合物とを含んで成る層間絶縁膜用感光性組成物、並びに

〔2〕上記層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、当該塗膜に光をパターン状に照射し、当該塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の形成方法が提供される。

【0006】本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

〔3〕前記光酸発生剤がスルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれたものである、〔1〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔4〕さらに溶解防止剤を含む、〔1〕項又は〔3〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔5〕前記溶解防止剤が、t-ブートキシカルボニル化カテコール、t-ブートキシカルボニル化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸t-ブチルエステル及び4, 4'-オキシジ安息香酸t-ブチルエステルからなる群より選ばれ、且つ前記感光性組成物に対して0.1～40質量%含まれる、〔4〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔6〕前記水溶性化合物がニトロ基を含有する化合物である、〔1〕項又は〔3〕～〔5〕項のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔7〕前記水溶性化合物が炭酸エステルを含有する化合物である、〔1〕項又は〔3〕～〔5〕項のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔8〕前記水溶性化合物がポリマーである、〔1〕項又は〔3〕～〔5〕項のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔9〕さらに増感色素を含む、〔1〕項又は〔3〕～〔8〕項のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔10〕前記増感色素が、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体並びにチオビリリウム塩の中から選ばれた、〔9〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔11〕さらに発泡剤を含む、〔1〕項又は〔3〕～

〔10〕項のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔12〕前記発泡剤がポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸である、〔11〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔13〕さらに酸化触媒を含むことを特徴とする、

〔1〕項又は〔3〕～〔12〕項のいずれか一項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔14〕前記酸化触媒がプロピオン酸バラジウムである、〔13〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔15〕前記溶解除去工程を弱アルカリ水溶液を用いて行う、〔2〕項に記載のパターン化層間絶縁膜の形成方法。

【0007】本発明によると、特定の変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物に形状安定化剤として水溶性化合物を添加することにより、光によるバーニング加工の解像度が飛躍的に向上する。本発明によりパターン化された変性ポリシルセスキアザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。

【0008】また、本発明の感光性組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたバーニングが可能となる。さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、バーニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。また、本発明による感光性組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。以下、本発明について詳しく説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明による層間絶縁膜用感光性組成物は、一般式：—[SiR<sup>1</sup>(NR<sup>2</sup>)<sub>1.5</sub>]<sup>—</sup>を基本構成単位とし、さらに一般式：—[SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>NR<sup>2</sup>]<sup>—</sup>及び／又は[SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>(NR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub>]<sup>—</sup>で表される他の構成単位を含有する変性ポリシルセスキアザンを含有する。ここで、R<sup>1</sup>は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。これらの他の構成単位は基本構成単位に対してランダムに結合される。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のいずれについても、具体的な基は各々独立に選ぶことができ、したがって、基本構成単位間で同一であっても異なってもよく、また基本構成単位と他の構成単位との間でも同一であっても異なってもよい。例えば、基本構成単位においてR<sup>1</sup>の一部がメチルであり、その残部がフェニルであること、R<sup>2</sup>の一部が水素であり、その残部がメチルであること、また基本

構成単位のR<sup>1</sup>がメチルであり、他の構成単位のR<sup>1</sup>がメチル又はフェニルであること、基本構成単位のR<sup>2</sup>が水素であり、他の構成単位のR<sup>2</sup>が水素又はメチルであること、等、いずれも可能である。好ましくは、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、R<sup>1</sup>はメチル基又はフェニル基であり、特にメチル基であることが最も好ましい。また、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、R<sup>2</sup>は水素であることが好ましい。

【0010】本発明による変性ポリシルセスキアザンは、一般式: -[SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>NR<sup>2</sup>]-及び/又は[SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>(NR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub>]-で表される他の構成単位を上記基本構成単位に対して0.1モル%~100モル%、好ましくは0.5モル%~40モル%、より好ましくは1モル%~20モル%含有する。他の構成単位として一般式: -[SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>NR<sup>2</sup>]-のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル%~100モル%、より好ましくは1モル%~20モル%であることが好ましい。また、他の構成単位として一般式: [SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>(NR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub>]-のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル%~50モル%、より好ましくは0.5モル%~20モル%であることが好ましい。他の構成単位が0.1モル%よりも少ないと、ポリマー自体の安定性が低くなり、保存時にポリマー間で重合が起こるようになる。反対に、他の構成単位が100モル%よりも多いと、ポリマーの分子量が十分に高くならないために塗膜に流動性が生じ、好ましくない。本発明による変性ポリシルセスキアザンの数平均分子量は100~100,000、好ましくは500~5000の範囲にある。変性ポリシルセスキアザンの数平均分子量が100よりも低いと塗膜に流動性が生じ、反対に100,000よりも高いと溶媒への溶解が困難となり、いずれも好ましくない。

【0011】変性ポリシルセスキアザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料としてR<sup>1</sup>SiCl<sub>3</sub>、R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>及び/又はR<sup>1</sup><sub>3</sub>SiCl<sub>1</sub>を、後二者を上記他の構成単位の含有比率に対応するモル比率で使用することにより容易に得られる。例えば、他の構成単位として一般式: -[SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>NR<sup>2</sup>]-を20モル%含有させる場合には、R<sup>1</sup>SiCl<sub>3</sub>に対して20モル%のR<sup>1</sup><sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>を混合したシラン原料を用いてアンモノリシスを行えばよく、同様に、他の構成単位として一般式: [SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>(NR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub>]-を10モル%含有させる場合には、R<sup>1</sup>SiCl<sub>3</sub>に対して10モル%のR<sup>1</sup><sub>3</sub>SiCl<sub>1</sub>を混合すればよい。ポリシラザンを合成する際のアンモノリシスの詳細については、例えば、特公昭63-16325号公報を参照されたい。

【0012】変性ポリシルセスキアザンは安定性が高く、実質的に保存時にさらに重合して分子量が高くなることがない。特定の理論に拘束されるものではないが、

三官能形の基本構成単位のみからなるポリマーの場合には、分子内に歪みのある環構造が多数存在し、これが保存時に開裂し、その開裂した部分が他の同様に開裂した分子と再結合することにより分子量が高くなることが考えられる。三官能形の基本構成単位に二官能形及び/又は一官能形の構成単位を導入すると、歪みのある環構造が減少するためこのような開裂・再結合が発生しにくくなり、ポリマーの高分子量化が抑えられるものと考えられる。

【0013】本発明による感光性組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態にされる。励起状態となった光酸発生剤により変性ポリシルセスキアザンのSi-N結合が開裂し、雰囲気中の水分との反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のバーニングが達成される。

【0014】光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、メチルシクロヘキサンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1,1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、2,2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、α,α'-ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシノール、イソブチリルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、

ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシビバレート、*t*-ブチルペルオキシビバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルペルオキシイソブチレート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(m-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシイソブチルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシ-m-トルオイルベンゾエート、ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソフタレート、*t*-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、*t*-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、1, 3-ジ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。

【0015】光酸発生剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はニトロベンジルエステルであることもできる。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系の光酸発生剤の具体例として、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との(モノヘトリ)エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン

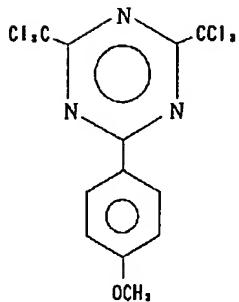
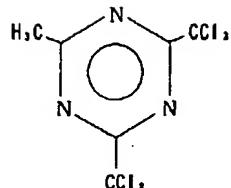
-1-スルホン酸との(モノヘトリ)エステル、等が挙げられる。ニトロベンジルエステル系の光酸発生剤の具体例として、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルプロミド、ジニトロベンジルプロミド、ニトロベンジルアセテート、ジニトロベンジルアセテート、ニトロベンジルトリクロロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等が挙げられる。その他の光酸発生剤としてベンゾイントシレート、ニトロベンジルスルホン酸類、オニウム塩類(例えば、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム塩やトリフェニルスルホニウム塩)、等も有用である。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせて使用することもできる。

【0016】本発明による感光性組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般に変性ポリシリセスキアザン質量に対して0.05~50質量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05質量%よりも少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50質量%よりも多くなると、変性ポリシリセスキアザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、変性ポリシリセスキアザン質量に対して0.1~20質量%、より好ましくは1~20質量%の量で含まれることが好ましい。

【0017】変性ポリシリセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物を一定期間以上保存しなければならない場合には、ニトロベンジルスルホン酸エステルをはじめとする一部の光酸発生剤については、保存時に変性ポリシリセスキアザンから遊離する微量のNH<sub>3</sub>によって分解されるおそれがある。このような場合には、耐塩基性の光酸発生剤を選択することにより感光性組成物の保存安定性が向上する。かかる耐塩基性の光酸発生剤としては、イミノスルホネート誘導体、ジスルホン誘導体、ジアゾメタン誘導体の他、4-メトキシ- $\alpha$ -(((4-メトキシフェニル)スルホニル)オキシ)イミノベンゼンアセトニトリルのようなスルホキシム系化合物及び下式の化合物のようなトリアジン系化合物が挙げられる。

【0018】

【化1】



【0019】本発明による感光性組成物はさらに形状安定化剤として水溶性化合物を含む。ここで形状安定化剤とは、光照射部の除去により形成されるパターン断面の側壁をより急峻化させることができる剤をいう。上述したように、本発明による変性ポリシルセスキアザンは光照射により Si-N結合が開裂し、次いで雰囲気中の水分と反応することによりシラノール結合が生成する。ところで、変性ポリシルセスキアザンは疎水性が高いため、含水雰囲気に接した塗膜表面の近傍ではシラノール結合の生成が速やかに起こる。しかし、含水雰囲気に接していない塗膜内部では、塗布基板との界面に近いほど塗膜表面から浸透してくる水分量が少なくなり、シラノール結合の生成が起こりにくくなる。このため、変性ポリシルセスキアザン塗膜は、その表面から基板界面にかけて感光性が低下するような感度差を有する。本発明者は、このような感度差が以下のような問題を生じることを見い出した。

【0020】図1に示すように、変性ポリシルセスキアザン塗膜5は、マスク1の開口部を介して直接照射される部分の他、マスク1で遮蔽されている変性ポリシルセスキアザン部分への照射光の「しみ出し」により間接的に照射される部分4がある。ここで塗膜に上述のような感度差が存在すると、塗膜表面に近いほどシラノール結合が生成し易く、現像により溶解除去され易くなる。その結果、図1に示すように、パターン断面の側壁3がなだらかとなり、この現象がパターンの微細化、あるいは解像度の向上、を制限する一因となっていることがわかった。

【0021】本発明者は、形状安定化剤として水溶性化合物を添加すると、パターン断面の側壁を急峻化させ、解像度を高めることができることを見い出した。すなわち、水溶性化合物を添加することにより感光性塗膜の疎水性が低下し、含水雰囲気に接している塗膜表面から塗

膜内部への水分のアクセスが促進される。このため塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間のシラノール結合の生成速度における差、すなわち感度差が小さくなる。そうすると、マスク開口部に相当する塗膜部分を基板界面近傍まで十分に溶解除去させるのに必要な照射光エネルギーを低下させることができ、ひいてはマスク遮蔽部分への「しみ出し光」のエネルギーを低下させることができる。「しみ出し光」のエネルギーが変性ポリシルセスキアザンの Si-N結合を開裂させるには小さすぎる程度にまで低下した部分は、当該「しみ出し光」により間接的に照射される部分4であっても、シラノール結合が生成しないため現像時に溶解除去されることがない。その結果、マスク遮蔽部分における溶解除去部分が減少することによりパターン断面の側壁3が急峻化し、最も好ましくは、図2に示したように直立する。

【0022】このようなパターン断面の側壁の急峻化が感光性組成物の感光度の高低に係わらず達成されることは容易に理解されよう。すなわち、基板近傍における感光性組成物の感光度が高くなる場合には、上述のように照射光エネルギーを低下させることによりパターン断面の側壁が急峻化される。また、例えば本発明による水溶性化合物の添加により感光性組成物の感光度が全体的に低下した場合には、マスク開口部に相当する塗膜部分を基板界面近傍まで十分に溶解除去させるのに必要な照射光エネルギーを高めなければならない場合もあり得るが、マスクに遮蔽されている変性ポリシルセスキアザン部分の Si-N結合を開裂させるのに必要な「しみ出し光」のエネルギーも同様に高くなるため、塗膜の感度差が小さければ、パターン断面の側壁は同様に急峻化する。要するに、感光性組成物の感光度の高低に係わらず、塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間の感光度差を小さくすることにより、パターン断面の側壁が急峻化する。

【0023】当該水溶性化合物は、中性水に不溶であっても酸性水又は塩基性水に可溶であれば有用である。これは、酸性水に可溶であれば、輻射線照射部は光酸発生剤から生成した酸により酸性となるからであり、また塩基性水に可溶であれば、アルカリ水溶液による現像時に現像液の浸透性が促進されるからである。いずれの場合も塗膜表面から塗膜内部への水分のアクセスが促進され、よって塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間の感度差が小さくなる。本発明による水溶性化合物は、モノマーであってもポリマーであってもよい。当該水溶性化合物の水溶性の程度は、中性水、酸性水又は塩基性水のいずれかに対して約0.01g/100mL以上であればよく、必ずしも易溶である必要はない。なお、当該水溶性化合物は、後述するように感光性組成物に均一に混合されることが好ましいので、変性ポリシルセスキアザンやその溶剤に対しても十分な混和性を示すことが必要である。

【0024】このような化合物の具体例として、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノトルエン、3-ニトロ-2-アミノトルエン、3-ニトロ-4-アミノトルエン、4-ニトロ-2-アミノトルエン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、6-ニトロ-2-アミノトルエン、4-ニトロベンゼン-アゾ-オルチノール、1-(4-ニトロベンゼンスルホニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、4-ニトロベンジルアセテート、2-ニトロベンジルアルコール、3-ニトロベンジルアルコール、4-ニトロベンジルアルコール、ニトロシクロヘキサン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、ニフェジピン、2, 7-ジニトロフルオラン、2, 7-ジニトロ-9-フルオレノン、3, 3'-ジニトロベンゾフェノン、3, 4'-ジニトロベンゾフェノン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、トリフルオロアセトアミドのようなアミド化合物、トリフルオロ酢酸アノニウム塩、水溶性アクリルポリマー、水溶性エポキシポリマー、水溶性メラニンポリマー、等が挙げられる。特に好適な水溶性化合物は、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノトルエン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び水溶性アクリルポリマーである。

【0025】本発明による感光性組成物は形状安定化剤として水溶性化合物を変性ポリシルセスキアザン質量に對して0.01～50質量%の割合で含有する。個々の水溶性化合物の特性によって最適な混合比は異なるが、含有量が0.01質量%よりも少ないとパターン側壁の傾斜改善効果が小さく、反対に、50質量%よりも多いと現像後の膜物性に瑕疵や強度不足などの問題を発生させる。水溶性化合物の変性ポリシルセスキアザン質量に對する含有量は、好ましくは0.05～40質量%、より好ましくは0.1～30質量%である。

【0026】本発明による感光性組成物の調製は、変性ポリシルセスキアザンに上記光酸発生剤及び形状安定化剤としての水溶性化合物を添加することにより行われる。光酸発生剤及び当該水溶性化合物を均一に混合することが好ましく、そのためには変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤及び当該水溶性化合物を十分に攪拌しながら混合することや、それそれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光酸発生剤及び当該水溶性化合物が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

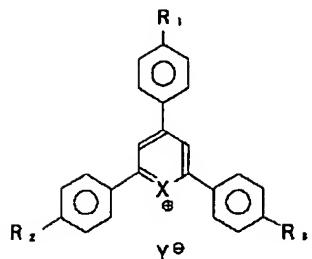
【0027】本発明による感光性組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある。光酸発生剤によっては、例

えば3, 3', 4, 4'-テトラ(チアブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約330nmより短いものがある。光照射を、KrF系(248nm)、ArF系(193nm)、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯(360～430nm)などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性組成物は常用の安価な光源を用いたバーニングが可能となる。

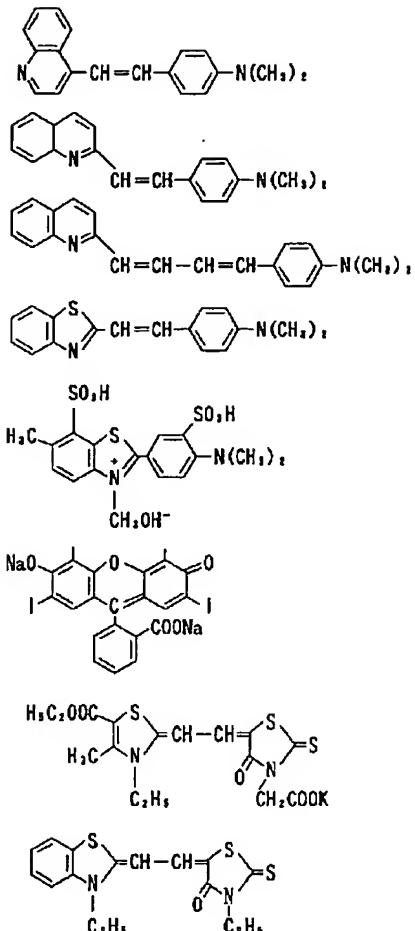
【0028】本発明の感光性組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p-ビス(オメチルスチリル)ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ビリジルメチルヨージド、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ-9, 9a, 1-gh>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロキノリジノ-9, 9a, 1-gh>クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ-9, 9a, 1-gh>クマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピベリジノ-2-g>クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩が挙げられる。

【0029】

【化2】



X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Y
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
S	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	ClO <sub>4</sub>
O	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	SbF <sub>6</sub>



【0030】さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

〔0031〕

【化3】

【0032】特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性組成物中、上記増感色素を、変性ポリシリセスキアザン質量に対して一般に0.05～50質量%、好ましくは1～20質量%の量で含有させればよい。

【0033】本発明による感光性組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。しかしながら、本発明の感光性組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を製作し、これを表示デバイスなどに適用する場合には、焼成後の層間絶縁膜が可視光に対して透明であることが必要なこともある。このような場合でも、本発明の感光性組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して焼成後の層間絶縁膜を透明化することが可能である。

【0034】さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の感光性組成物に別途添加することにより、一層透明な層間絶縁膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パ

ラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性組成物中、変性ポリシリセスキアザン質量に対して一般に0.05～1.0質量%、好ましくは0.1～5質量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、変性ポリシリセスキアザンのセラミック化を促進することもできる。

【0035】溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジベンテン；n-ペントン、i-ペントン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；p-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテル類；メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシリル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、変性ポリシリセスキアザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

【0036】溶剤の使用量(割合)は、採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いる変性ポリシリセスキアザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、変性ポリシリセスキアザンの安定性や製造効率を考慮し、変性ポリシリセスキアザン濃度は0.1～5.0質量%、より好適には0.1～4.0質量%とすることが好ましい。

【0037】また、本発明による感光性組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び/又は增量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状(ウィスカーカーを含む。)、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量は変性ポリシリセスキアザン1質量部に対し、0.05質量部～1.0質量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2質量部～3質量部の範囲である。本発明の感光性組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてよい。

【0038】本発明によると、上記感光性組成物を用いたパターン化層間絶縁膜の形成方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、上記層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成する工程と、当該塗膜に光をパターン状に照射する工程と、当該塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。

【0039】本発明による感光性組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バーラー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピンドルコート、等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることができる。塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができます。層間絶縁膜について好適な膜厚は0.5～4μmの範囲である。

【0040】本発明の感光性組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリベーク(加熱処理)することが好ましい。プリベーク工程は、一般に40～200℃、好ましくは60～120℃の温度で、ホットプレートによる場合には10～180秒間、好ましくは30～90秒間、クリーンオーブンによる場合には1～30分間、好ましくは5～15分間、実施することができる。

【0041】本発明の感光性組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、360～430nmの光(高圧水銀灯)を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には430nmの光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に5～4000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10～2000mJ/cm<sup>2</sup>とする。このエネルギーが5mJ/cm<sup>2</sup>よりも低いと変性ポリシリセスキアザンが十分に分解せず、反対に4000mJ/cm<sup>2</sup>よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0042】パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気(大気中)や窒素雰囲気とすればよいが、変性ポリシリセスキアザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0043】パターン状に照射を受けた感光性組成物の露光部分では、変性ポリシリセスキアザンのS i-N結合が開裂し、雰囲気中の水分との反応することによりシ

ラノール (Si-OH) 結合が生成し、変性ポリシリセスキアザンが分解する。照射後の塗膜を現像することにより、感光性組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン (ポジ型) が形成される。残留する変性ポリシリセスキアザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去される変性ポリシリセスキアザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度 (解像度) が得られる。

【0044】変性ポリシリセスキアザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約2%のTMAH水溶液を使用すると便利である。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1~5分、好ましくは0.5~3分である。また、現像処理温度は、一般に20~50°C、好ましくは20~30°Cである。

【0045】現像効率を高めるため、当該技術分野でいわゆる溶解防止剤として知られている化合物を本発明の感光性組成物に添加することができる。一般的な溶解防止剤は、その疎水性により、塗膜の未露光部においてポリマーがアルカリ現像液に溶出することを防止するが、露光部においては露光により又は光酸発生剤により溶解防止剤自体が分解して親水性となることによりポリマーの分解を促進する作用を有している。上述したように、本発明による変性ポリシリセスキアザンは現像液には溶解しないため、溶解防止剤の未露光部の溶出防止作用というメリットを享受することはほとんどないが、露光部の溶解促進作用が有利に働くことがわかった。すなわち、本発明の感光性組成物にいわゆる溶解防止剤を添加することにより、露光部の溶解速度が高くなるという点において、現像効率を向上させることができる。このような溶解防止剤の具体例として、t-ブロキシカルボニル (以下、t-BOC) 化カテコール、t-BOC化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸 t-ブチルエステル、4, 4'-オキシジ安息香酸 t-ブチルエステル、等が挙げられる。溶解防止剤は、感光性組成物に対して0.1~40質量%、好ましくは1~30質量%の範囲で添加することができる。

【0046】現像により、感光性変性ポリシリセスキアザン組成物の露光部分が除去され、パターンングが完了する。パターン化された変性ポリシリセスキアザン膜を層間絶縁膜として使用するためには、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化せねばよい。現像後の変性ポリシリセスキアザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気 (大気中、室温) において長時間、例

えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用いる変性ポリシリセスキアザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50~100°C、好ましくは100~1000°C、より好ましくは150°C~450°Cとする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気 (大気中) とすればよいが、変性ポリシリセスキアザンの酸化を促進するために酸素含有量及び/又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。本発明により得られた層間絶縁膜は、誘電率5以下、場合によっては誘電率3.3以下、及び抵抗率 $10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上を示すことができる。

#### 【0047】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明する。

##### 参考例：変性ポリシリセスキアザンの調製

四つロフラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターーラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つロフラスコに原料の $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ と $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 及び/又は $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ とを所定のモル比で混合し (合計で約50g)、さらに脱気した乾燥ビリジンを原料濃度が約10質量%となるように入れ、これを氷冷した。この原料混合物に攪拌しながらアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を窒素ガスと混合して反応が終了するまで吹き込んだ。反応終了後、固体生成物を遠心分離し、さらに沪過して除去した。沪液から溶媒を減圧除去すると変性ポリシリセスキアザンが得られた。変性ポリシリセスキアザンにおける $-\text{[Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]-$ 及び $-\text{[Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}]-$ の構成比率は、Si-NMRスペクトルによって測定することができる。また、変性ポリシリセスキアザンは、赤外 (IR) 吸収スペクトルの各種結合による特性ピークによってその構成を概ね知ることができる。例えば、他の構成単位として $-\text{[Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]-$ を20モル%含有する変性ポリシリセスキアザンのIRスペクトルを図3に示す。これらの測定結果より、本発明による変性ポリシリセスキアザンにおける各種構成単位の比率は、対応する出発原料のモル比率がほぼ反映されることが確認された。

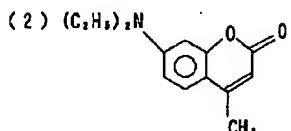
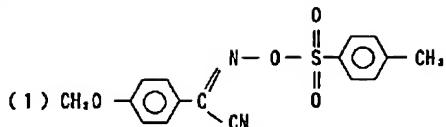
#### 【0048】実施例1

参考例に記載した手順に従い、 $-\text{[SiCH}_3(\text{NH})_{1.5}]-$ を基本構成単位とし、 $-\text{[Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]-$ を約10モル%含有する変性ポリシリセスキアザンを調製した。この変性ポリシリセスキアザンに光酸発生剤として以下の式(1)に示すスルホキシム類 (4-メトキシ- $\alpha$ -(((4-メトキシフェニル)スルホニル)オキシ)イミノ)ベンゼンアセトニトリル]をポリマーに対して5質量%添加し、さらに増感剤として式(2)に示すクマリン色素を10質量%添加した。そして、ポリマー濃度が15質量%になるように全体をキシ

レンで希釈した。

【0049】

【化4】



【0050】この溶液を二つに分けて、その一方に2-ニトロアニリンを変性ポリシリセスキアザンに対して2質量%の量で添加した。2-ニトロアニリンを添加しなかった方の溶液は比較例とした。それぞれの溶液をシリコン基板上に2000 rpmでスピンドル塗布した(膜厚: 0.4 μm)。この塗膜にKRF露光器を用い40 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.5 μm孤立パターンマスクを介して同パターンを焼付けた。次いでTMAH水溶液(テトラメチルアンモニウムヒドロキシ水溶液2.38%)で現像した。得られたパターン膜付きシリコン基板を切断し、劈開面を断面方向から電子顕微鏡(SEM)観察することで、パターン側壁の傾斜角を調べた。

【0051】実施例2

2-ニトロアニリンに代えて2-ニトロプロパンを変性ポリシリセスキアザンに対して1質量%の量で添加したことを除き、実施例1と同様に実施した。

【実施例3】

2-ニトロアニリンに代えて炭酸プロピレンを変性ポリシリセスキアザンに対して5質量%の量で添加したことを除き、実施例1と同様に実施した。

【実施例4】

2-ニトロアニリンに代えて水溶性アクリルポリマー(東亜合成株式会社製アクリル系ポリマー「アロンA-20P」(商品名))を変性ポリシリセスキアザンに対して10質量%の量で添加したことを除き、実施例1と同様に実施した。

【0052】傾斜角の比較

例	傾斜角(度)
実施例1	90
実施例2	90
実施例3	90

実施例4 90

比較例 70

【0053】次に、実施例1~4及び比較例で得られたパターン化膜を焼成し、その層間絶縁膜としての有用性について調べた。

【焼成条件】各パターン化膜を、ホットプレートで150°C 1分間予備加熱した後、400°Cの焼成炉に30分入れておいた。

【誘電率測定法】焼成膜の上部に面積を1mm<sup>2</sup>に規定したアルミニウムを形成し、上部電極とした。またシリコン基板に合金層を形成し、下部電極とし、全体としてMOSキャパシタを構成せしめた。ヒューレットパッカード社製HP4192Aインピーダンスアナライザーを用いてこのMOSキャパシタにバイアス電圧を加えながら、キャパシタンス(C-V特性)を測定し、この特性から誘電率を算出した。

【硬度測定条件】MTSシステムズ社製Nano Indenter XPにて測定した。

【0054】焼成膜の比較

例	誘電率	硬度(GPa)
実施例1	~2.6	1.0
実施例2	~2.6	1.0
実施例3	~2.6	1.0
実施例4	~2.2	0.7
比較例	~2.6	1.0

【0055】上記誘電率及び硬度の結果は、本発明により得られた焼成膜が層間絶縁膜として有用な特性を有していることを示すものである。

【0056】

【発明の効果】本発明は、感光性組成物の膜厚方向の感度差を解消することにより、光照射によるパターン断面の側壁をより急峻化させること、すなわちフォトレジストを用いることなくパターン解像度を高めることを可能にする。しかも、得られる絶縁膜は低誘電率特性を有し、耐磨耗性等の機械特性にも優れ、層間絶縁膜として優れた特性を備えた微細パターンの形成を可能にする。

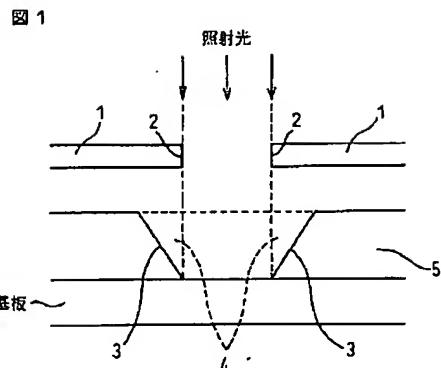
【図面の簡単な説明】

【図1】形状安定化剤として水溶性化合物を含まない感光性組成物のパターン断面の側壁形状を示す略断面図である。

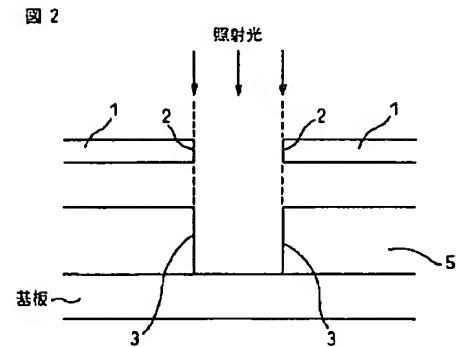
【図2】本発明による形状安定化剤として水溶性化合物を含む感光性組成物のパターン断面の側壁形状を示す略断面図である。

【図3】本発明による変性ポリシリセスキアザンの赤外吸収スペクトルを表すグラフである。

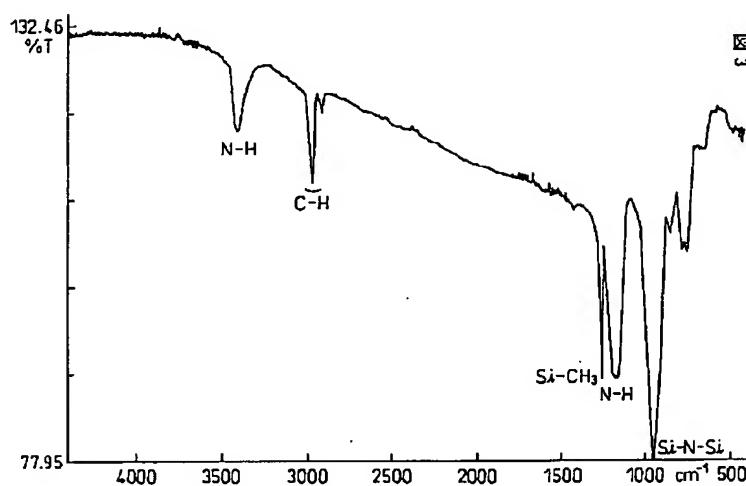
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G 0 3 F	7/004	5 0 3	G 0 3 F	7/004
	7/075	5 1 1		7/075
	7/30			5 1 1
	7/40			
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/312
	21/312			21/30
	21/768			5 0 2 R
			21/90	Q

(72) 発明者 松尾 英樹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1  
号 クラリアント ジャパン株式会社川越  
ラボ内

(13) 02-107937 (P2002-0137

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AB20 AC08  
AD03 BE00 BE08 BE10 BG00  
CA41 CB06 CB32 CB41 CB55  
CC20 DA40 FA29  
2H096 AA25 AA30 BA11 EA04 GA01  
HA01  
4J002 CP211 EE038 EE058 EH007  
EK006 EL099 EQ016 ES007  
EU119 EU186 EV216 FD329  
GP03  
4J035 JA03 LB16  
5F033 RR23 RR27 SS22 XX03  
5F058 AC03 AC06 AC07 AF04 AG01  
AH02